

Никитина А.А., Михайловская З.А., Князев Н.С.,
Малкин А.И., Коротков А.Н.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА НА ОСНОВЕ CaMoO_4 И SrMoO_4

Аннотация. Работа посвящена изучению процессов синтеза, границ области существования и изучению твердых растворов молибдата стронция SrMoO_4 и молибдата кальция CaMoO_4 , монозамещенных висмутом или двузамещенных висмутом и ванадием.

Ключевые слова: шеелит, молибдат, синтез, свойства, диэлектрическая проницаемость.

Abstract. The work is devoted to the study of synthesis processes, the boundaries of the region of existence and the study of solid solutions of strontium molybdate SrMoO_4 and calcium molybdate CaMoO_4 , doped with bismuth or co-doped with bismuth and vanadium.

Keywords: scheelite, calcium molybdate, strontium molybdate, structure, dielectric constant.

Введение

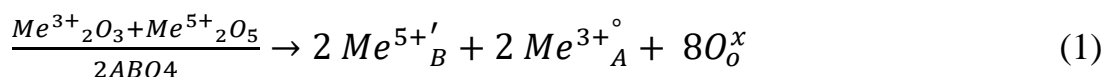
Шеелитоподобные соединения проявляют самые разнообразные характеристики, например, используются как материалы для сцинтилляторов и лазеров [1,2], ионные проводники [3], люминофоры [4], фотокатализаторы [5] и СВЧ-диэлектрики [6] и т.д. и поэтому являются часты объектом исследований. Такой тип соединений могут быть описаны общей формулой ABO_4 где A^{n+} – катионная подрешетка, $(\text{BO}_4)^{n-}$ – анионная подрешетка. Каждая В позиция окружена четырьмя ионами кислорода, а А-позиция координирована восемью атомами кислорода, причем в одной подрешетке возможно одновременное нахождение ионов с различными степенями окисления. Допирование в шеелитоподобных соединениях осуществляют как в отдельные подрешетки, так и комплексно: в обе подрешетки одновременно и/или с использованием 2х и более заместителей. Настоящее исследование посвящено получению и исследованию свойств шеелитоподобных соединений на основе CaMoO_4 , замещенного висмутом и ванадием и соединений на основе SrMoO_4 , монозамещенного висмутом и двузамещенного висмутом и ванадием.

Внедрение трехвалентного иона Me^{+3} в катионную подрешетку сложного оксида ABO_4 возможно по двум механизмам: (1) формирование фаз $\text{A}_{1-x}\text{Me}^{+3}_x\text{BO}_{4+x/2}$, в которых электронейтральность достигается через внедрение в структуру дополнительных атомов кислорода; (2) формирование катиондефицитных фаз $\text{A}^{+2}_{1-3x}\text{Me}^{+3}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$. Показано, что механизм (1)

реализован в фазах на основе $\text{Pb}(\text{Mo}/\text{W})\text{O}_4$ [7,8], $\text{Ca}(\text{Mo}/\text{W})\text{O}_4$ [9]; по механизму (2) происходит образование фаз на основе $\text{Ca}(\text{Mo}/\text{W})\text{O}_4$, $\text{Sr}(\text{Mo}/\text{W})\text{O}_4$, $\text{Cd}(\text{Mo}/\text{W})\text{O}_4$ при замещении их РЗЭ и трехвалентными ионами [10-14]. Возникновение вакансий в катионной подрешетке, их упорядочение и влияние на искаженность структуры является важным фактором в регулировании физико-химических свойств веществ и является одним из ключевых объектов исследований в данном семействе. Структуру фаз $\text{A}^{+2}_{1-3x}\text{Me}^{+3}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ обычно описывают в рамках тетрагональной симметрии (пр. гр. $I 4_1/a$), однако открытым вопросом остается наличие слабых сверхструктурных рефлексов, наличие которых или игнорируется, или приписывается моноклинному искажению шеелитоподобной структуры или присутствию примесей.

Катион-дефицитные фазы на основе висмут-замещенного молибдата кальция и стронция были синтезированы довольно давно на примере двух составов – $\text{Ca}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$ и $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$ [14], однако поробных, а тем более систематических исследований областей существования твердых растворов, их структуры и свойств практически не проводилось. Лишь относительно недавно сплошной ряд составов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$ (\square -вакансия, $x = 0.005, 0.015, 0.025, 0.035, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) впервые был синтезирован и изучен в качестве материалов, проявляющие СВЧ-диэлектрические свойства [13]. Синтез производился по стандартной керамической технологии, исследование было направлено на оптимизацию соединений как СВЧ-диэлектриков и уменьшении их температуры спекания. В ходе исследования было определено, что структура твердых растворов может быть описана по модели $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$ [14] (пр. гр. $I 4_1/a$), область гомогенности лежит в пределах $0 \leq x \leq 0.17$. Составы $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ были изучены с точки зрения применимости материалов как керамических СВЧ-диэлектриков, для которых важны как диэлектрические качества, так и возможность получения плотного покрытия металлической конструкции методом окунания в расплав. Исследовано, что при увеличении x от 0.005 до 0.2 температура плавления снижается с 900 до 700 °С, что позволяет наносить данную керамику на алюминиевые и медные поверхности. У составов $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ с x от 0.005 до 0.15 измеренная диэлектрическая проницаемость увеличивается, температурный коэффициент емкости остается в рамках нормальных значений. Таким образом, сходных диэлектрических качеств можно было бы ожидать от семейства $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$.

Другим механизмом компенсации заряда (условно назовём его «механизм (3)») является введение второго допанта с низкой (относительно элемента, образующего подрешетку В) степенью окисления, например, пятизарядного допанта (см. уравнение 1).



При этом области стабилизации твердых растворов значительно зависят от природы допантов Me^{3+} , Me^{5+} и металлов А и В. Так, при допировании $CaMoO_4$ или $CaWO_4$ редкоземельными элементами и ниобием наблюдается образование твердых растворов с общей формулой $Ca_{1-x}Ln_xMo_{1-x}Nb_xO_4$ со структурным типом шеелита до $x < 0.5$ и со структурным типом фергусонита до $x \geq 0.6$ [15], а при допировании ванадием, например, в случае семейства $Ca_{1-x}Bi_xMo_{1-x}V_xO_4$, твердый раствор $Ca_{1-x}Bi_xV_xMo_{1-x}O_4$ образуется вплоть до $x < 1$ [5]. Упомянутое семейство $Ca_{1-x}Bi_xV_xMo_{1-x}O_4$ исследовано в качестве пигмента и фотокатализатора, попыток синтеза и аттестации свойств $Sr_{1-x}Bi_xV_xMo_{1-x}O_4$ ранее не предпринималось.

Также открытым остается вопрос о возможности одновременной реакции механизма компенсации заряда по механизму (2) и (3), т.е. ввода катионных вакансий, и одновременного введения второго заместителя и формирования твердых растворов $A_{1-y-1.5x}Me^{3+}_{x+y}B_{1-y}Me^{5+}_yO_4$, например, $Sr_{1-y-1.5x}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$. Также систематически не решен вопрос о возможности образования сложных оксидов с наличием анионных вакансий: структура шеелитоподобных сложных оксидов предполагает наличие изолированных BO_4 тетраэдров, и без значимого изменения структуры заметный дефицит кислорода невозможен по кристаллохимическим причинам. Однако сложное допирование может приводить к значительному сжатию кристаллической решетки, в результате которого будет возможно сближение BO_4 полиэдров и локальная перестройка анионной подрешетки, обеспечивающее стабильность кислород-дефицитных фаз. Подобные необходимые изменения структуры возможны, например, в следствие замещения ионом меньшего радиуса, и / или катион-дефицитного допирования. В результате возможно формирования фаз с высокой протонной проводимостью, например $Sr_yLa_{1-y}Nb_{1-x}V_xO_{4-\delta}$ [16].

Таким образом, указанные направления исследований являются перспективными как с фундаментальной точки зрения, так и с прикладной стороны. В частности, в настоящей работе были синтезированы и всесторонне аттестованы серии замещенного $SrMoO_4$: серии $Sr_{1-1.5x}Bi_x\Box_{0.5x}MoO_4$ и $Sr_{1-y-1.5x}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$ в сравнении с замещенным $CaMoO_4$: серией $Ca_{1-y-1.5x}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$. Произведено описание специфики их состава, структуры и свойств, в особенности электропроводящих/диэлектрических и фотокаталитических характеристик.

Образцы и методика эксперимента

Для синтеза изучаемых твердых растворов использовали следующие исходные оксиды и карбонаты: Bi_2O_3 (ос.ч.), MoO_3 (ос.ч.), V_2O_5 (ос.ч.), $SrCO_3$

(ч.д.а.), CaCO_3 (ч.д.а.). Синтез проводили по стандартной керамической технологии, с отжигами при 823–923 К через каждые 50 К, по 10 часов на каждой стадии с промежуточными перетираниями с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и прессовали в брикеты. Брикеты помещали в корундовые тигли на прослойку из порошка этого же состава (для минимизации взаимодействия с тиглем). Состав исходных смесей, промежуточных и конечных продуктов в обоих случаях контролировали с использованием РФА.

Аттестация образцов осуществлялась с помощью РФА (с использованием дифрактометра Bruker Advance D8 детектор VANTEC, $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Денситометрические исследования были проведены на порошках методом гидростатического взвешивания керамических брикетов.

Частотные характеристики связей металл–кислород устанавливали методом ИК-Фурье-спектроскопии путем снятия ИК-спектров отражения (спектрометр Nicolet 6700 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)).

Для исследования электропроводности и диэлектрической проницаемости торцевые поверхности спеченных керамических брикетов покрывали мелкодисперсной платиной. Измерения проводили в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 323–948 К с шагом 25 К в режиме охлаждения (импедансметр Elinx Z-3000, интервал частот 3 МГц–10 Гц, LCR-метр (LCR-819) при частоте 1 кГц). Для анализа годографов импеданса использован метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Для аттестации СВЧ-диэлектрических характеристик полученные образцы были изготовлены образцы керамики $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$ размерами 23×10 мм.

Образцы отжигались при температуре, увеличенной на 150 К от конечной температуры синтеза. Для исследования использовалась методика линии передачи. В качестве линий передачи использовались волноводы стандарта WR90 и WR22. Измерения производились при использовании векторного анализатора цепей R&SZVA50 с использованием СПО, разработанного в УрФУ. Для анализа электродинамических характеристик исследуемых материалов использовалось два частотных диапазона от 8 ГГц до 12 ГГц (волновод WR90) и от 33 ГГц до 50 ГГц (волновод WR22).

Результаты и обсуждение

В настоящей работе было синтезировано две серии замещенного SrMoO_4 : 1) $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$, 2) $\text{Sr}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ и одна серия замещенного CaMoO_4 : 1) $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$.

Синтез серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$, привел к формированию тетрагональной фазы, изоструктурной $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$ [13], (пр. гр. $I4_1/a$) в концентрационной области $0.05 \leq x \leq 0.2$. При увеличении концентрации висмута ($0.2 < x < 0.4$) на дифрактограмме в области малых углов появляются рефлексы, относящиеся к сверхструктурному упорядочению, см. рисунок 1. При $x > 0.45$ происходит выделение примесной фазы ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$).

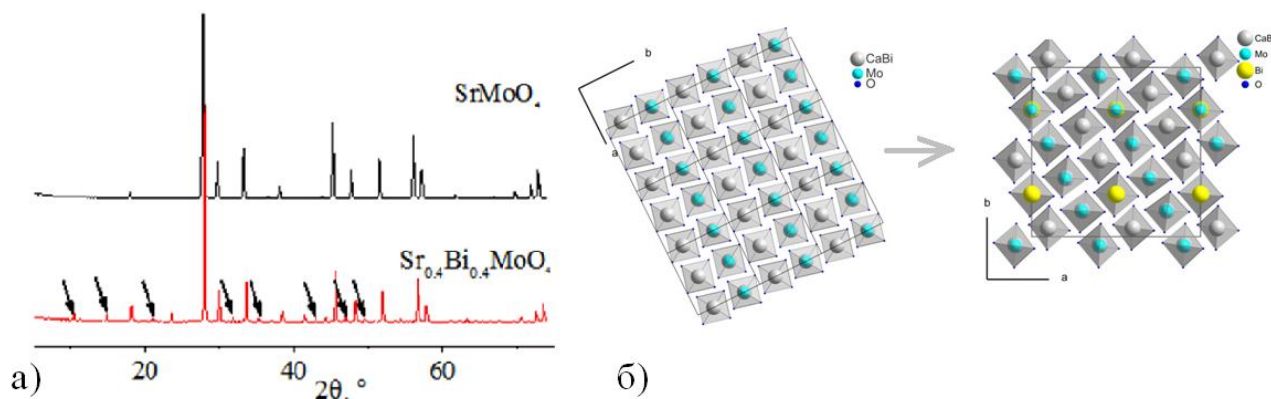


Рисунок 1 – а) рентгенограммы образцов со сверхструктурным разупорядочением и без него (сверхструктурное разупорядочение показано стрелками); б) схема упорядочения позиций висмута в фазе со сверхструктурой

В рамках данной работы показана возможность описания дополнительных рефлексов на рентгенограммах в рамках сверхструктурного упорядочения (рис. 1а). Так рентгенограммы образцов $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ с $0.2 < x < 0.4$ можно описать в рамках тетрагональной симметрии с кратно увеличенными параметрами элементарной ячейки ($a' = \sqrt{5}a$, $b' = \sqrt{5}b$, $V' = 5V$) в рамках той же пространственной группы $I4_1/a$. Методом полнопрофильного анализа методом Ритвельда произведено уточнение структуры и установлено, что сверхструктура связана с упорядочением позиций висмута (рис. 1б). В общем же случае можно говорить о том, что при рассмотрении серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{MoO}_4$ внутри общей области гомогенности ($0.05 \leq x \leq 0.4$) наблюдается линейное уменьшение объема элементарной ячейки (таблица 1), связанное с уменьшением ионного радиуса допанта ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.26 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ \AA}$) [17] (для сравнения параметров элементарной ячейки для фаз со сверхструктурным упорядочением использовались «эффективные» параметры $a_{\text{эфф}} = a/\sqrt{5}$, $b_{\text{эфф}} = b/\sqrt{5}$, $V_{\text{эфф}} = V/5$). Видно, что в момент упорядочения катионных вакансий ($x > 0.25$) происходит изменение скорости уменьшения параметров a и V и выход параметра c на плато. Образец $x = 0.30$ скорее всего представляет собой смесь упорядоченной и неупорядоченной фаз с очень близкими приведенными параметрами элементарной ячейки.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$

x	$a, \text{\AA}$	$a/\sqrt{5}, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$V/5, \text{\AA}^3$
0	5.396	-	12.026	350.16	-
0.05	5.392	-	12.004	349.00	-
0.10	5.386	-	11.976	347.44	-
0.15	5.382	-	11.956	346.322	-
0.20	5.373	-	11.928	344.33	-
0.25	5.368	-	11.916	343.43	-
0.30	11.977	5.356	11.915	1710.05	342.01
0.35	11.960	5.348	11.914	1705.91	341.182
0.40	11.938	5.338	11.910	1700.50	340.1

Синтез серии $\text{Sr}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ привел к получению однофазных образцов, приведенных в таблице 2. Параметры элементарной ячейки для серии с двойным допированием в разные подрешетки и одновременным введением катионных вакансий в общем случае монотонно убывают, что соответствует соотношениям ионных радиусов атомов, замещающих A и B подрешетки ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.26 \text{\AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}}=1.17 \text{\AA}$, $r_{\text{Mo}^{6+}}=0.59 \text{\AA}$, $r_{\text{V}^{5+}}=0.54 \text{\AA}$, [17], таблица 3).

Таблица 2 – Области гомогенности для образцов $\text{Sr}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$

Концентрация допантов		x	
		0.1	0.2
y	0.1	однофазный	однофазный
	0.2	однофазный	однофазный
	0.3	однофазный	5 % BiVO_4

Таблица 3 – Параметры элементарной ячейки для серии $\text{Sr}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$

Вещество	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Sr}_{0.75}\text{Bi}_{0.2}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.361	5.361	11.954	343.48
$\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.348	5.348	11.896	340.23
$\text{Sr}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.331	5.331	11.875	337.42
$\text{Sr}_{0.65}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.334	5.334	11.956	340.22
$\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.324	5.324	11.867	336.28

Синтез серии $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ привел к получению ряда однофазных образцов, приведенных в таблице 4. Параметры элементарной ячейки для серии с двойным допированием в разные подрешетки и одновременным введением катионных вакансий в общем случае монотонно возрастают, что соответствует соотношениям ионных радиусов атомов, замещающих A и B подрешетки ($r_{\text{Ca}^{2+}}=1.12 \text{\AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}}=1.17 \text{\AA}$, $r_{\text{Mo}^{6+}}=0.59 \text{\AA}$, $r_{\text{V}^{5+}}=0.54 \text{\AA}$, [17], таблица 5).

Таблица 4 – Области гомогенности для образцов $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$

Концентрация допантов		x		
		0.1	0.2	0.3
y	0.1	однофазный	однофазный	5 % BiVO_4
	0.2	однофазный	однофазный	7 % BiVO_4
	0.3	однофазный	5 % BiVO_4	7 % BiVO_4

Таблица 5 – Параметры элементарной ячейки для серии $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$

Вещество	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Ca}_{0.75}\text{Bi}_{0.2}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.227	5.227	11.496	314.14
$\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.233	5.233	11.548	316.19
$\text{Ca}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.238	5.238	11.599	318.25
$\text{Ca}_{0.65}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.221	5.221	11.524	314.09
$\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.219	5.219	11.549	314.74
$\text{Ca}_{0.55}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$	5.202	5.202	11.562	312.90

Для всех однофазных образцов был проведен денситометрический анализ. Результаты денситометрического анализа показали сходимость экспериментальных и теоретических значений плотности (см. таблицу 6), что говорит о верности предположения о направленности замещения висмута в подрешетку стронция и ванадия в подрешетку молибдена. Висмут + ванадий замещенные образцы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ неожиданно показали высокую растворимость в воде, связанную, по-видимому, с большей силой ванадиевой кислоты и большей растворимостью ванадатов по сравнению с молибдатами, что приводит к вымыванию ванадия из кристаллической решетки.

Таблица 6 – Результаты денситометрии на примере серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_{4-\delta}$

x	$\rho_{\text{X-RAY}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{exp}} \pm 0.02, \text{г/см}^3$	$\Delta = (\rho_{\text{X-RAY}} - \rho_{\text{exp}}) / \rho_{\text{X-RAY}} \cdot 100, \%$
0.05	4.66	4.88	4.5
0.10	4.86	4.70	3.1
0.20	5.03	5.14	2.1
0.30	5.22	5.29	1.3
0.35	5.31	5.37	1.0
0.40	5.41	5.46	0.8
0.45	5.47	5.65	3.1

Для характеристики связей металл-кислород в серии $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$ избранные составы были исследованы методом ИК-спектроскопии. В области высоки частот присутствуют полосы поглощения адсорбированной воды и карбонатных группировок, что характерно для данных семейств. Также в ИК-спектре (см. рисунок 2) идентифицированы характеристические частоты, лежащие

в пределах 950–500 см^{-1} . Согласно [18] соединение SrMoO_4 построено из $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и ионов Sr^{2+} , причем связь Mo–O – чисто ковалентная. Характеристические полосы в области 790–550 см^{-1} могут быть отнесены к модам внутренних валентных асимметричных колебаний $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [19].

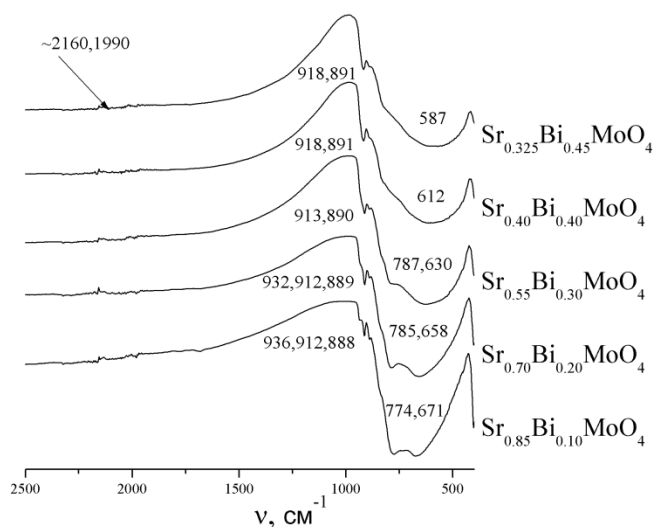


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектр отражения образцов $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Box_{0.5x}\text{MoO}_4$

Видно, что с ростом x происходит размытие данных полос, что свидетельствует о сильном искажении молибден-кислородных полиэдров при допировании висмутом. Плохо разрешающаяся полоса поглощения, формирование которой зафиксировано на верхней границе интервала съемки (около 425–400 см^{-1}) относится к деформационным колебаниям O–Mo–O связей. В целом в серии наблюдается дрейф характеристических частот, связанный с деформацией $[\text{MoO}_4]^{2-}$, вызванной увеличением числа катионных вакансий при росте концентрации допанта. Подобная картина искажения молибден-кислородных полиэдров (т.е. подрешетки A) в процессе допирования подрешетки B ранее описана для $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Box_x\text{MoO}_4$ [13].

Исследование электропроводности замещенных молибдатов стронция на основе SrMoO_4 проведено в интервале температур 898–473 К методом импедансной спектроскопии, для анализа импедансных спектров в совокупности с экспериментальными данными использован метод эквивалентных схем. Результаты термической и концентрационной зависимости электропроводности $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\Box_{0.5x}\text{MoO}_4$ представлены на рис.3а и 3б. Видно, что сложные оксиды обладают крайне низкими значениями проводимости, но с ростом концентрации висмута проводимость растёт, вероятно, в силу искажения молибден-кислородных полиэдров и увеличения подвижности ионов кислорода. В целом из-за величин сопротивления материала логичнее рассматривать их именно с точки зрения исследования их свойств как диэлектриков.

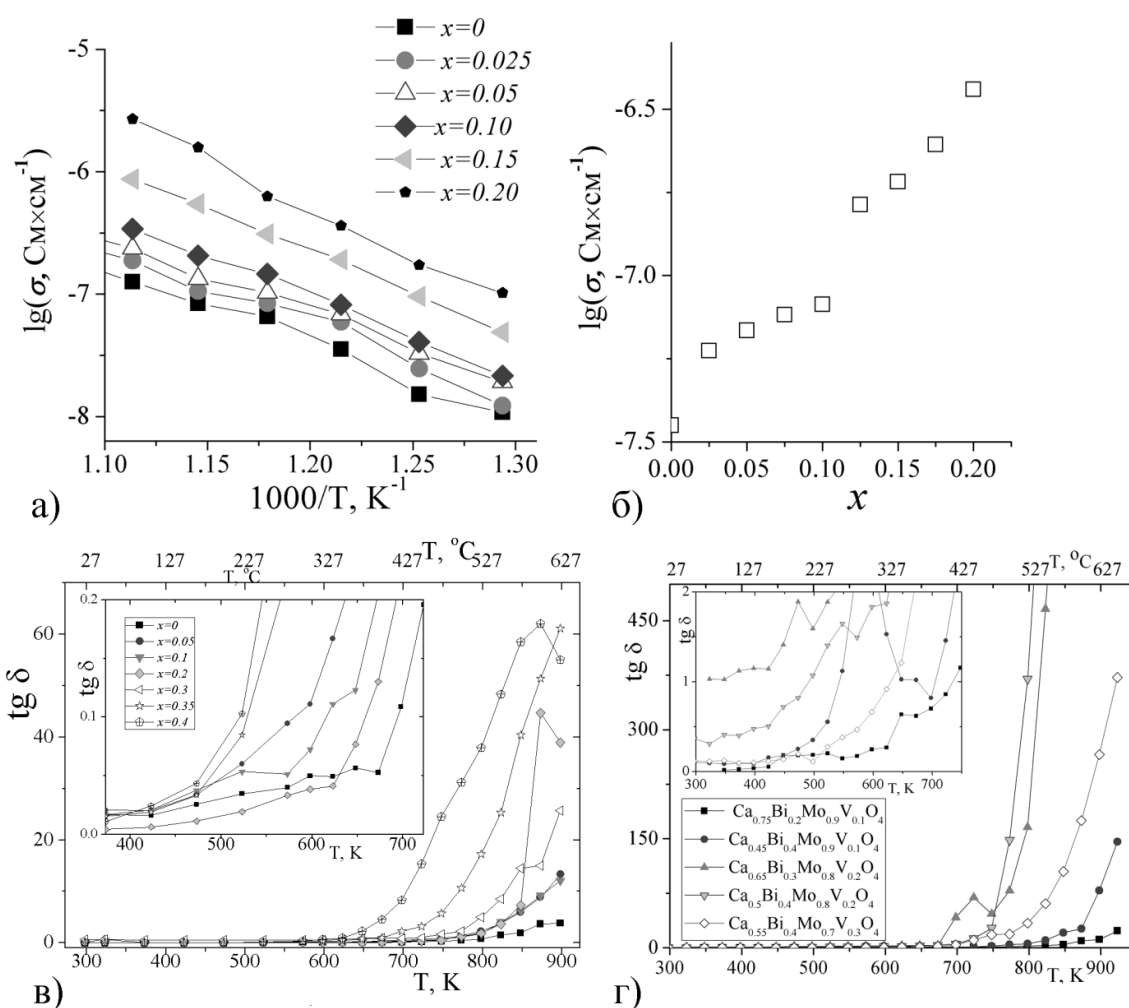


Рисунок 3 –а) зависимость электропроводности от температуры системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$; б) концентрационная зависимость электропроводности $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$ при 823K; в) зависимость тангенса угла диэлектрической проницаемости от температуры системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$; г) зависимость тангенса угла диэлектрической проницаемости от температуры для серии $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$

Измерение диэлектрических характеристик замещенных молибдатов стронция на основе SrMoO_4 проведено в интервале температур 898–298 К в режиме охлаждения. Результаты измерений диэлектрической проницаемости для системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$ представлены на рисунке 3в. Согласно [20] низкими диэлектрические потери считаются при значении $\text{tg } \delta$ ниже 0.1, для системы $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{MoO}_4$ такие значения достигаются при температурах ниже ~250 °С, причем значение тангенса диэлектрических потерь сначала изменяется незначительно, но при $x > 0.2$ затем происходит существенный уже рост $\text{tg } \delta$, связанный, по-видимому, со структурным упорядочением образцов с высокими концентрациями допанта и общим ростом электропроводности.

Измерение диэлектрических характеристик замещенных молибдатов

кальция на основе CaMoO_4 также проведено в интервале температур 898–298 К в режиме охлаждения. Результаты измерений диэлектрической проницаемости для системы $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ представлены на рисунке 4. Образцы $\text{Ca}_{1-y-1.5x}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ по сравнению с $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{□}_{0.5x}\text{MoO}_4$ проявляют большие значения электропроводности и худшие диэлектрические свойства. При росте концентрации допантов также наблюдается рост электропроводности и ухудшение диэлектрических характеристик.

В общем случае было показано, что оптимальные диэлектрические характеристики образцы будут иметь в высокочастотных диапазонах, как то было показано ранее для $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{□}_{0.5x}\text{MoO}_4$ [13]. СВЧ-диэлектрические характеристики были аттестованы на примере образцов $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{□}_{0.5x}\text{MoO}_4$. Было обнаружено, что с ростом концентрации висмута наблюдается восходящий тренд изменения общей диэлектрической проницаемости, что согласуется с вычисленными из уравнения Клаузиуса-Моссотти значениями $\epsilon_{\text{теор}}$ (см. рис.4). Указанные величины $\epsilon_{\text{теор}}$ вычислены с использованием значений диэлектрической поляризуемости ионов [21], в приближении кубической симметрии, и поэтому может быть использовано только для иллюстрации качественных изменений диэлектрических свойств, однако на качественном уровне показывают верные тренды внутри серий твердых растворов. Тангенс угла диэлектрических потерь вне областей резонансных частот минимален и составляет 0.02-0.05. Для составов с большим содержанием висмута характерно наличие полос с высоким $\text{tg}\delta$. Также интерес представляет собой наличие у таких образцов частот с высокими значениями коэффициента отражения, что делает данные составы перспективными с точки зрения создания полоснопропускающих систем.

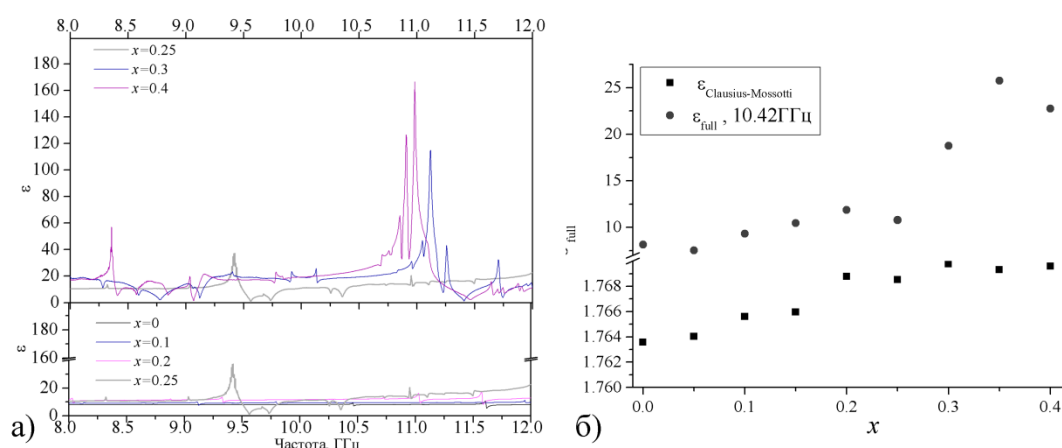


Рисунок 4 – а) частотная зависимость модуля диэлектрической проницаемости, видны существенные различия для образцов, с низким и высоким содержанием висмута; б) концентрационная зависимость модуля диэлектрической проницаемости при частоте 10.42 ГГц и расчетное значение ϵ

Заключение

Проведен синтез образцов по стандартной керамической технологии. Определены концентрационные границы областей гомогенности твердых растворов на основе молибдатов стронция и кальция. Рассчитаны рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов стронция и кальция. Выявлено и охарактеризовано сверхструктурное упорядочение. Электропроводность сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии и диэлектрической проницаемости образцов. С ростом концентрации допантов наблюдается модификация электропроводящих свойств сложных оксидов. Проведенная первичная аттестация диэлектрических характеристик материалов в микроволновом диапазоне показала перспективность данных соединений в области СВЧ-техники.

Благодарность

Исследование выполнено в рамках темы госзадания ИГГ УрО РАН №АААА-А19-119071090011-6

Библиографический список

1. Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations / V. B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97, Is. 3. – P. 083523.
2. Optical properties and laser performance of neodymium doped scheelites CaWO_4 and $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ / N. Faure, C. Borel, M. Couchaud [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 63, Is. 7. – P. 593–598.
3. Carbon-coated nanophase CaMoO_4 as anode material for Li ion batteries / N. Sharma, K.M. Shaju, G. V. S. Rao [et al.] // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16. – P. 504–512.
4. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystal / L. S. Cavalcante, V. M. Longo, J. C. Sczancoski [et al.] // Cryst EngComm. – 2012. – Vol. 14, Is. 12. – P. 853–868.
5. Yao W. F. Photophysical and photocatalytic properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ solid solutions/ W. F. Yao, J. H. J. Ye // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, Is. 2. – P. 11188–11195.
6. Microwave dielectric properties of scheelite ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) and wolframite ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) AMoO_4 compounds/ Geun-Kyu Choi, J. Kim, S. H. Yoon, K. S. Hong // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27, Is. 1. – P. 3063–3067.
7. Esaka T. Oxide ion conduction in the solid solution based on the scheelite-type oxide PbWO_4 / T. Esaka, T. Mina-ai, H. Iwahara // Solid State Ionics. – 1992. – Vol. 57. – P. 319–325.

8. Dielectric relaxation study of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{MoO}_{4+\delta}$ ($x = 0\text{--}0.3$) oxide-ion conductors / G. G. Zhang, Q. F. Fang, X. P. Wang, Z. G. Yi // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15. – P. 4135–4142.
9. Synthesis and electrical properties of scheelite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MoO}_{4+d}$ solid electrolyte ceramics / J. Cheng, C. Liu, W. Cao [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – Vol. 46 – P. 185–189.
10. Md. Haque M. Luminescent properties of Eu activated $\text{MLa}_2(\text{MoO}_4)_4$ based (M=Ba, Sr and Ca) novel red-emitting phosphors / M. Md. Haque, D.-K. Kim // *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 3. – P. 793–796.
11. Structural investigation of the A-site vacancy in scheelites and the luminescence behavior of two continuous solid solutions $\text{A}_{1-1.5x}\text{Eu}_x\Box_{0.5x}\text{WO}_4$ and $\text{A}_{0.64-0.5y}\text{Eu}_{0.24}\text{Li}_y\Box_{0.12-0.5y}\text{WO}_4$ (A = Ca, Sr; \Box = vacancy) / P. Jiang, W. Gao, R. Cong, Tao Yang // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. – P. 6175–6183.
12. Tomaszewicz E. New cadmium and rare-earth metal molybdates with scheelite type structure / E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 122 – P. 595–601.
13. Synthesis, structure, and characterization of new low-firing microwave dielectric ceramics: $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\Box_x\text{MoO}_4$ / J. Guo, C. A. Randall, G. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2. – P. 7364–7372.
14. Sleight J. A. W. New nonstoichiometric molybdate, tungstate, and vanadate catalysts with the scheelite-type structure / J. A. W. Sleight, K. Aykan // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1975. – Vol. 13 – P. 231–236.
15. Brixner L. H. A study of the calcium molybdate-rare earth niobate systems / L. H. Brixner // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1964. – Vol. 111, Is. 6. – P. 690–697.
16. Solid solution limits and electrical properties of scheelite $\text{Sr}_y\text{La}_{1-y}\text{Nb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{4-\delta}$ materials for $x = 0.25$ and 0.30 as potential proton conducting ceramic electrolytes / A. D. Brandão, N. Nasani, A. A. Yaremchenko [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, Is. 40. – P. 18682–18690.
17. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767.
18. Solid-state metathetic synthesis of strontium molybdate particles assisted by microwave irradiation / W.-C. Oh, C. Y. Park, J. W. Jeon, C. S. Lim // *Asian Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol. 24, Is. 14. – P. 2839–2842.
19. Cho Y. Fine-Tuning the Emission Color of a Transparent Suspension of SrMoO_4 : Eu^{3+} , Tb^{3+} Nanophosphors / Y. Cho, Y. Bull // *Korean Chemical Society*. – 2015. – Vol. 36. – P. 282–286.
20. Process and Microstructure to Achieve Ultra-high dielectric constant in ceramic-polymer composites / L. Zhang, X. Shan, P. Bass [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6, Is. 12. – P. 35763(1)–35763(10).
21. Shannon R. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides / R. D. Shannon // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 73, Is. 1. – P. 348–366.